

锆石 SIMS 氧同位素测试进展

夏小平¹⁾, 雷斌¹⁾, 杨晴¹⁾, 刘宇²⁾, 徐义刚¹⁾, 韦刚健¹⁾, 王强¹⁾

1) 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室

2) 中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验

氧是地球上矿物和岩石最主要的组成元素, 它有三个稳定同位素分别为 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O 。矿物和岩石的氧同位素组成与其形成的条件、机制和物质来源密切相关, 因此氧同位素示踪是地球化学研究的一个强有力工具。常规的氧同位素分析方法主要是将样品粉末在真空中与 BrF_5 反应后分离出氧气, 经纯化后转化为二氧化碳, 然后导入气体质谱仪测试。这种方法需要样品量大, 空间分辨率低。将激光熔样装置和传统的 BrF_5 反应方法结合起来可以减少样品用量, 提高空间分辨率, 已经成为一种常用的分析手段, 但是该方法不能直接实现原位微区分析, 分析过程也比较繁琐。我们最新的研究进展表明大型二次离子质谱仪可以在 $20\mu\text{m}$ 空间尺度上实现直接原位微区快速分析。

1 分析方法

本研究在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室的 CAMECA IMS 1280-HR 上进行。该仪器为双离子源、双聚焦、多接收器的大型高分辨率高灵敏度二次离子质谱仪 (Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS)。采用的一次离子流为强度约 2 nA 的 ^{133}Cs , 通过 10kV 加速电压后聚焦为约 $10\mu\text{m}$ 大小的束斑, 以光栅扫描方式扫描样品表面约 $20\mu\text{m}$ 大小的区域采集二次离子信号。以垂直入射的低能量电子形成电子云, 均匀覆盖于分析点附近约 $100\mu\text{m}$ 范围内来中和样品的表面电荷效应。产生的二次离子以 $\sim 10\text{ kV}$ 加速电压提取后通过 50 eV 能量窗过滤, 然后通过静电场和磁场分离出 ^{16}O 和 ^{18}O , 用两个法拉第杯同时接收。质量分辨率设定为约 3000, 采用核磁共振技术保持磁场稳定。

本研究采用锆石标样 Penglai ($\delta^{18}\text{O} = 5.31\text{‰}$; Li et al., 2010) 为外部标准校正仪器质量分馏, 以标准锆石 91500、Qinghu、Temora 2 为未知样, 检验分析精度和校正准确度。跟 SIMS 锆石 U-Pb 定年制靶方法一样, 将四个锆石样品颗粒或者小碎片 ($\sim 200\mu\text{m}$ 大小) 固定在同一个环氧树脂靶上后磨平抛光, 使待分析的样品表面高度差不超过 $5\mu\text{m}$ 。为了避免 X-Y 效应, 所有样品颗粒集中在靶中心 5 mm 范围内 (Peres et al., 2013)。每分析四个样品点前后各分析一个标样, 以这两个点的平均值计算仪器分馏因子。获得的 ^{16}O 信号强度在 2×10^9 cps 左右。每个样品点分析采集 16 组数据, 单组积分时间 4s, 加上 30s 样品表面预剥蚀时间和相对中等仪器优化时间, 单点测量时间约 3 分钟, 单点测量数据内精度一般在 0.2‰ (2SE)。

2 分析结果

2.1 锆石 91500

20 个分析点的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (相对于 VSMOW $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.0020052$, 下同) 介于 9.60 和 10.33 之间 (图 1)。其中点 15 (图中红色点) 的分析结果 9.60

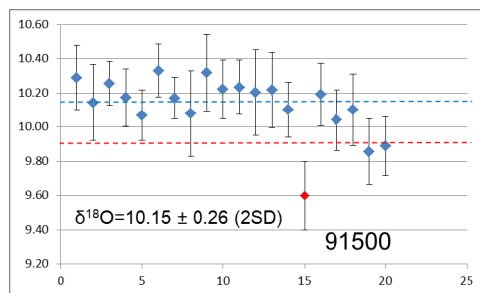


图 1 锆石 91500 分析结果。蓝色虚线代表平均值, 红色虚线代表推荐值, 红色点不在计算范围。误差棒为 2SE (下同)。

注: 本文为国家自然科学基金会项目 (编号 41173007) 资助的成果。

收稿日期: 2015-09-28; 改回日期: 2015-09-28; 责任编辑: 刘志强。

作者简介: 夏小平, 男, 1977 年生。博士, 研究员。地球化学专业。Email: xpxia@gig.ac.cn。

为一明显低于其他分析值的孤立值（不在其余点平均值 2SD 误差范围内，下同），考虑到该分析点 ^{16}O 信号产率（二次离子信号强度与一次离子强度的比值）明显高于其他点（ 9.9×10^8 cps/nA vs. $\sim 9.0 \times 10^8$ cps/nA），我们认为该分析点可能受到了细小的氧化物包体影响，因此将该点排除。其余 19 个点的分析结果平均值为 10.15 ± 0.26 (2SD)，与文献推荐值（ $\delta^{18}\text{O}=9.9\text{‰}$ ；Wiedenbeck et al., 2004）在 2SD 范围内一致。

2.2 锆石 Qinghu

我们对 Qinghu 锆石进行了 20 个点的分析，结果 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 5.25 和 6.30 之间（图 2）。跟样品 91500 的点 15 一样，本样品分析点 20 的分析结果 6.30 也为一个明显的孤立值（图中红色点），该分析点 ^{16}O 信号产率同样显著高于其他点（ 1.0×10^9 cps/nA vs. $\sim 9.0 \times 10^8$ cps/nA），该分析点也不在我们的讨论范围内。其余 19 个点给出的分析结果平均值为 5.46 ± 0.24 (2SD)，与文献推荐值（ $\delta^{18}\text{O}=5.4\text{‰}$ ；李献华等, 2013）在 2SD 范围内一致。

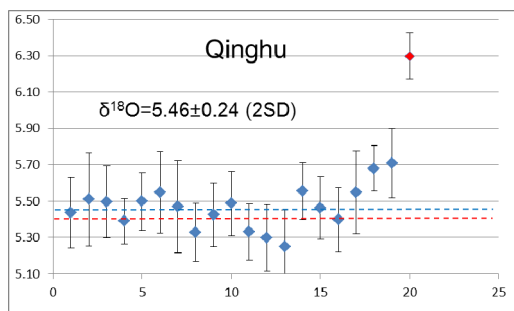


图 2 锆石 Qinghu 分析结果。

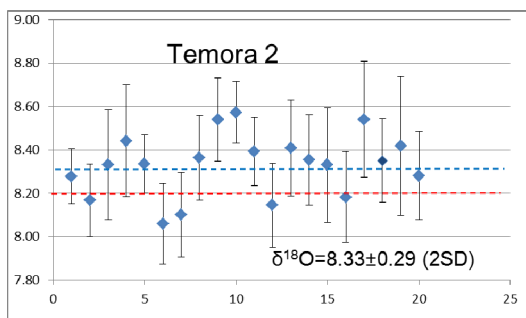


图 3 锆石 Temora 2 分析结果。

2.3 锆石 Temora 2

Temora 2 锆石 20 个分析点的 $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 8.06 和 8.57 之间（图 3），无明显的孤立值。20 个点给出的分析结果平均值为 8.33 ± 0.29 (2SD)，与文献推荐值（ $\delta^{18}\text{O}=8.2\text{‰}$ ；Black et al., 2004）在 2SD 范围内一致。

3 讨论和结论

我们在中国科学院广州地球化学研究所利用二次离子质谱仪成功建立了锆石原位微区氧同位素分析方法。在一次离子流为强度约 2 nA、束斑大小为 $10 \mu\text{m}$ 、样品表面扫描区域约 $20 \mu\text{m}$ 的分析条件下，分析精度 (2SD) 可以达到 0.3 permil 以内。以锆石标样 Penglai 为外部标准校正仪器质量分馏，将锆石标样 91500、Qinghu 和 Temora 2 当做未知样的分析结果跟文献推荐值在 2SD 误差范围内一致，证明了方法的可靠性。

参 考 文 献 / References

- 李献华, 唐国强, 龚冰, 杨岳衡, 侯可军, 胡兆初, 李秋立, 刘宇, 李武显, 2013. Qinghu z (清湖) 锆石: 一个新的 U-Pb 年龄和 O, Hf 同位素微区分析工作标样. 科学通报, 58, 4647-4654.
- Li, X.-H., Long, W.-G., Li, Q.-L., Liu, Y., Zheng, Y.-F., Yang, Y.-H., Chamberlain, K.R., Wan, D.-F., Guo, C.-H., Wang, X.-C., Tao, H., 2010. Penglai Zircon Megacrysts: A Potential New Working Reference Material for Microbeam Determination of Hf-O Isotopes and U-Pb Age. Geostandards and Geoanalytical Research 34, 117-134.
- Peres, P., Kita, N.T., Valley, J.W., Fernandes, F., Schumacher, M., 2013. New sample holder geometry for high precision isotope analyses. Surface and Interface Analysis 45, 553-556.
- Wiedenbeck, M., Hanchar, J.M., Peck, W.H., Sylvester, P., Valley, J., Whitehouse, M., Kronz, A., Morishita, Y., Nasdala, L., Fiebig, J., Franchi, I., Girard, J.P., Greenwood, R.C., Hinton, R., Kita, N., Mason, P.R.D., Norman, M., Ogasawara, M., Piccoli, P.M., Rhede, D., Satoh, H., Schulz-Dobrick, B., Skår, O., Spicuzza, M.J., Terada, K., Tindle, A., Togashi, S., Vennemann, T., Xie, Q., Zheng, Y.F., 2004. Further Characterisation of the 91500 Zircon Crystal. Geostandards and Geoanalytical Research 28, 9-39.